

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—149643

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 J 19/12  
H 01 L 21/30

識別記号

庁内整理番号  
6639—4G  
6741—5F

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月21日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 被処理材の化学的に処理する方法および装置

① 特 願 昭55—59544

② 出 願 昭55(1980)5月7日

優先権主張 ③ 1979年5月7日 ④ 米国(US)  
① 36828

⑦ 発 明 者 デイーン・アール・デニソン  
アメリカ合衆国カリフォルニア  
・ロス・ゲイトス・ウエストヒ  
ル・ドライブ329

⑦ 発 明 者 ラリー・デー・ハートソー  
アメリカ合衆国カリフォルニア  
・パークレー・ベンヴェニユー  
・アヴェニュー3007

⑦ 出 願 人 ザ・パーキン・エルマー・コー  
ポレイション  
アメリカ合衆国コネチカット・  
ノーウオーク・メイン・アヴェ  
ニュー(番地なし)

⑦ 代 理 人 弁理士 矢野敏雄

明 細 書

1 発明の名称

被処理材を化学的に処理する方法および装置

2 特許請求の範囲

1. ガス状反応生成物を得るため解離させるガ  
ス状成分を含むガス状雰囲気中に被処理材をさ  
らし、高出力密度のレーザービームを被処理材  
の表面にきわめて近接した、しかしその表面  
から有限の距離に離れたガス状雰囲気へ向け  
、ガス状成分を解離させてガス状反応生成物  
を得、ガス状反応生成物を被処理材の表面と  
反応させて被処理材を処理することを特徴と  
する被処理材を化学的に処理する方法

2. 反応生成物がハロゲンを含む特許請求の範  
囲第1項記載の方法

3. 反応生成物を F, CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CF, NF<sub>2</sub>, NF, Cl  
, O, BC<sub>2</sub>, PC<sub>2</sub> および FCO の群から選択する  
特許請求の範囲第1項記載の方法

4. 解離させるガス状成分を O<sub>2</sub>, CC<sub>2</sub>, BC<sub>2</sub>,  
CDF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub>, CFC<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>CO, (FCO)<sub>2</sub>, SF<sub>3</sub>NF<sub>2</sub>

N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>Br, CF<sub>3</sub>NO, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, CF<sub>3</sub>HCl, CF<sub>3</sub>HBr  
, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>CFC<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>CFH, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  
NH<sub>3</sub>, CHF<sub>3</sub>, フルオロハライドおよびハロカ  
ーボンからなる群から選択する特許請求の範  
囲第1項記載の方法

5. 被処理材が半導体ウェハからなる特許請求  
の範囲第1項記載の方法

6. 被処理材をエッチするため、反応生成物を  
被処理材の表面と反応させる特許請求の範囲  
第1項記載の方法

7. 被処理材の表面をホトレジストの層で被覆  
し、反応生成物をホトレジストと反応させて  
これを除去する特許請求の範囲第1項記載の  
方法

8. レーザビームをガス状雰囲気へ向ける過程  
が、レーザービームを被処理材の前記表面とは  
ほぼ平行の方向に、被処理材から比較的近く離  
れた状態で向ける特許請求の範囲第1項記載  
の方法

9. ビームをガス状雰囲気へ向ける過程が、ビ

ームの断面寸法を比較的広くて薄いビームが生ずるように拡大し、広いビームを、被処理材の前記表面とはほぼ平行の方向に、被処理材にきわめて近接しているけれど離れた状態でガス状雰囲気へ向ける特許請求の範囲第1項記載の方法

10. 被処理材を化学的に処理するため、被処理材の表面と反応するガス状反応生成物が生ずるように解離させるガス状成分を含む制御されたガス状雰囲気へ被処理材をさらすための処理部、ガス状成分を解離させてガス状反応生成物を得るため、高出力密度のレーザービームを前記制御されたガス状雰囲気へ前記表面にきわめて近いけれど有限の距離に離れた状態で向ける装置を有することを特徴とする被処理材を化学的に処理する装置
11. 作業部が制御されたガス状雰囲気および被処理材を収容するための排気可能な室を有する特許請求の範囲第10項記載の装置
12. 前記室がレーザービームに対し透明な窓を有

(3)

### 3 発明の詳細な説明

本発明は一般的に被処理材のガス相による化学的処理に関し、さらに詳細にはレーザーにより誘起されたガス成分の解離を使用して被処理材を化学的に処理するための反応生成物を得る処理に関する。

半導体ウェハのような被処理材は今まで制御されたガス雰囲気のガス成分を解離させて被処理材の表面と化学反応する反応ガス生成物を得ることによつて処理した。このような公知技術の処理装置はプラズマエッチングおよびプラズマ析出装置を含む。これらのプラズマ処理装置によれば解離は解離するガス成分を電荷または紫外線で照射することによつて実施される。これら公知技術に伴う問題は解離が選択的でなく、多くの不所望の副反応生成物が生じ、これらが被処理材の表面における所望の化学反応を不利に妨害することである。さらに不所望の高エネルギー放射線および粒子がプラズマ中に発生し、これが半導体の格子構造にディスロケーション

(5)

し、この窓がレーザービームを制御されたガス状雰囲気へ通すように前記室に対し気密にシールされている特許請求の範囲第11項記載の装置

13. 前記レーザービームを向ける装置が、このレーザービームを被処理材の表面とはほぼ平行の方向に、被処理材から比較的近接して離れた状態で向ける装置を有する特許請求の範囲第10項記載の装置
14. 前記ビームを向ける装置が、レーザービームの断面寸法を比較的広くて薄いビームに拡大し、この広くて薄いビームを被処理材の表面とはほぼ平行の方向に向ける装置を有する特許請求の範囲第10項記載の装置
15. 前記有限の距離が前記処理部内のガス分子の平均自由行程の数倍以下である特許請求の範囲第10項記載の装置
16. レーザービームが  $0.1 \sim 25 \text{ J/cm}^2$  のレーザーエネルギーを有する特許請求の範囲第10項記載の装置

(4)

ョンをつくり、そのため処理する半導体デバイス中の欠陥密度が不所望に高くなり、それによつて歩留りが低下し、またはその電氣的性能が害される。

半導体ウェハの選択した位置をレーザービームにより照射して、ウェハの照射された表面から抵抗のような特定材料をトリムするため蒸発させることも公知である。しかしウェハをレーザーで処理する方法はウェハの表面または被処理材の表面と化学反応するレーザーにより誘起したガス相を含まない。

被処理材の表面をレーザービームで照射してその表面を局部加熱し、その際6フッ化タンゲステンなどのようなガス状成分を解離させ、その際ガス状成分の金属成分が熱解離し、レーザーで加熱された被処理ウェハの表面に析出する被処理材の処理法も公知である。この解離は高温分解であり、レーザービームと解離する分子の相互作用の結果ではない。

本発明の主目的は被処理材をガス相で化学的

(6)

に処理するための改善された方法および装置を得ることであり、さらに詳細にはガス成分の選択的解離をレーザーで誘起して被処理材を化学的に処理するための所望のガス状反応生成物を得る方法および装置である。

本発明の1つの実施態様によれば被処理材を、解離させるガス状成分を含む制御されたガス状雰囲気中にさらし、選択された波長の高出力密度レーザービームをガス状雰囲気へ被処理面にきわめて近接しているけれどそれから有限の距離だけ離して向け、ガス状成分を選択的に解離させ、化学的に処理する被処理材の表面と反応するガス状反応生成物を得る。

本発明のもう1つの態様によれば反応生成物は  $F$ 、 $CF_4$ 、 $CF_2$ 、 $CF$ 、 $NF_3$ 、 $NF$ 、 $BCl_3$ 、 $Cl$  および  $O$  の群から選択される。

さらに本発明のもう1つの態様によれば解離させるガス状成分は  $O_2$ 、 $CCl_4$ 、 $BCl_3$ 、 $CF_3I$ 、 $CF_3Br$ 、 $CF_3$ 、 $SiH_4$ 、 $NH_3$ 、 $CH_3F$ 、 $CFC_2$ 、 $N_2F_4$ 、フルオロ化合物およびハロカーボンの群から選択される。

(7)

給管22および弁23を介して排気可能室12に接続される。室12内のガス雰囲気はその中のガスを排気し、かつガス源21から選択されたガス成分の制御量を供給することによつて制御される。ガス源21から室12を介して排気ポンプ17へ流れるガス量は弁19および23を制御することによつて1定に維持することができる。室12へ被処理材13を導入するため室12に真空ゲート24が備えられる。

レーザービーム25はレーザーソース26から光学的に透明な気密窓27を介して室12内のガス雰囲気へ向けられ、それによつて室内のガス成分は解離して被処理材の表面と反応するための所望のガス状反応成分が生ずる。光学ガラスのぞき窓29が処理の間の被処理材を観察するため室12に備えられる。

代表的例によればレーザー26はTEAレーザーのようなパルス同調しうる高出力  $CO_2$  レーザからなり、選択されたガス成分の選択的解離のため所望の波長へ同調することができる。レーザー

(9)

本発明の他の態様によれば被処理材は半導体ウェハからなる。

本発明のもう1つの実施態様によればレーザービームの横断面寸法は水平方向に膨れ、膨れたビームはガス状雰囲気を通して被処理材からきわめて僅かに離れて被処理材の表面とはほぼ平行の方向に向けられる。

次に本発明を図面により説明する。

図面には本発明の特徴を備える被処理材の化学的ガス相処理部11が示される。処理部11は被処理材13を収容するための排気しうる室12を有する。代表的例によれば被処理材13はたとえば直径1〜6インチ(25.4〜152.4 mm)、厚さ0.127〜0.89 mmの半導体ウェハからなり、排気可能の室12内でシャフト15および真空気密軸受16を介して駆動される回転可能なチャック14に支持される。

排気可能室12内のガス雰囲気は排気管18および弁19を介して室12に接続する排気ポンプ17によつて制御される。ガス源21も供

(8)

ビーム入口窓27の代表的材料は反射防止コーティングを有するセレン化亜鉛を含む。弁19、23および排気ポンプ17は室12内の圧力を10<sup>-1</sup>トル〜1気圧の範囲内の所望圧力に維持するように制御される。

レーザービーム25は窓27を介して被処理材13の表面とはほぼ平行の方向に向けられる。円筒レンズ32は比較的広くて薄いビーム断面を得るため、ビーム25の横断面がほぼ1つのディメンションだけで拡大するように配置される。ビーム横断面の広いディメンションはその際被処理材の表面とはほぼ平行に配置され、ビームと被処理材の距離は比較的近く、すなわち室12内のガス分子の平均自由行程の数倍以下である。それによつてガス状反応生成物が被処理面に密着して発生し、被処理面と化学反応する前に再結合するチャンスが減少する利点を得られる。さらにこの系は被処理面がレーザービームで照射されない利点を有する。これはさもないれば被処理材を破壊する高出力密度ビームの使用が可

00

能になるので重要な利点である。高出力密度ビームの使用は生産速度を経済速度へ上昇する。

上記処理部11および31内で実施される種々の化学的処理過程の例は下記のとおりである例1；

被処理材シリコンウエハ13を被覆する酸化ケイ素層の選択的エッチングはトリフルオロメチルヨウ素を圧力数トルのガス源21から室12へ導入し、トリフルオロメチルヨウ素をTEAレーザ26からレーザエネルギー1.2 J/cm<sup>2</sup>のR(14)[9.6 μm] CO<sub>2</sub>レーザでパルス幅10 ns～1 μsで照射し、CF<sub>3</sub>I分子をI + CF<sub>3</sub>・(中性ラジカル)に解離させることによつて達成される。CF<sub>3</sub>は被処理材の表面へ拡散し、そこで2酸化ケイ素と化学的に反応してSiF<sub>4</sub>および酸素が生ずる。このように解離反応生成物は2酸化ケイ素を選択的にエッチして除去するために役立つ。生成物SiF<sub>4</sub>および酸素は排気ポンプ17を介して系から排出される。

例2；

(11)

素上の金属を選択的にエッチする例であり、圧力数トルのガス状BCl<sub>3</sub>を室12へ導入し、ガス雰囲気中をP(20)[10.6 μm] CO<sub>2</sub>レーザビーム25で照射してBCl<sub>3</sub>をBCl<sub>2</sub>とClに解離させることからなる。Cl成分(およびおそらくBCl<sub>2</sub>)はウエハ表面の金属と反応して金属を選択的にエッチする反応生成物を形成する。この方法でエッチされる金属はアルミニウム、タングステン、チタン、クロムおよびその合金である。

例5；

この方法は例2とはほぼ同じであるが、解離するガス成分が分圧0～85トルの緩衝アルゴンガス中の分圧2～20トルのN<sub>2</sub>F<sub>4</sub>からなる。パルスのエネルギーは0.3～1.0 J/cm<sup>2</sup>の範囲である。反応生成物はNF<sub>3</sub>である。SF<sub>6</sub>NF<sub>3</sub>を0.1～1.0 J/cm<sup>2</sup>の範囲のレーザエネルギーを有する波長950 cm<sup>-1</sup>のレーザで解離させるともつと高いNF<sub>3</sub>の収率が達成される。

例6；

この方法は被処理材上のホトレジスト層の選

この例の場合、方法は例1と本質的には同じであるけれど、解離ガス成分は分圧50トルの緩衝アルゴンガス中の分圧数トルのCDF<sub>3</sub>からなる。CDF<sub>3</sub>は2.5 J/cm<sup>2</sup>のR(26)およびR(28)[10.6 μm] CO<sub>2</sub>レーザビーム25を使用することによつてCF<sub>2</sub>およびDFに解離する。CF<sub>2</sub>はウエハ表面の2酸化ケイ素と化学的に反応してこれを選択的に化学的にエッチする反応生成物を形成する。エッチングから生ずる副生成物は排気ポンプ17によつて除去される。

例3；

この例は室12内で解離するガス成分がCFC<sub>2</sub>からなる以外は例1と同じである。このガスはレーザビーム25によつて解離して反応生成物CFを生じ、これがウエハ表面の2酸化ケイ素と反応してこれを選択的にエッチする。エッチング過程の副生成物は排気ポンプ17によつて除去される。

例4；

この例はシリコン上の金属または2酸化ケイ

(12)

素の剥離に関し、ガス状成分O<sub>2</sub>を導入してレーザビーム25によつて解離させて原子酸素を得、これがホトレジストと反応してこれを酸化除去することからなる。

例1のCF<sub>3</sub>Iの代りに使用しうるガス成分は2 J/cm<sup>2</sup>のR(26)またはR(28)9.6 mCO<sub>2</sub>レーザビームによるCF<sub>3</sub>Br, 6 J/cm<sup>2</sup>のR(36)9.6 mCO<sub>2</sub>レーザビームによるCF<sub>3</sub>NO, C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>または0.1～1.0 J/cm<sup>2</sup>のR(12)10.6 mCO<sub>2</sub>レーザビームによるヘキサフルオールアセトン(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COを含む。

例2で解離させる他のガス成分はCF<sub>2</sub>HCl, CF<sub>2</sub>HBr, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>CFC<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>CFHおよびCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>である。

本発明の方法および装置の公知プラズマ処理方法および装置に比する利点は反応生成物を含む室内の真空の要求が低いことである。第2の利点は被処理材の放射線損傷が著しく減少することである。すなわちインプラントされる電荷が少ないので、基板格子のディスロケーション

(13)

(14)

が減少する。格子内のデイスロケーションおよび欠陥は今までイオン衝撃、電子衝撃、UV線およびX線によつて生じた。これは技術がさらに放射線損傷に敏感なものと高密度のデバイスおよびもつと浅い拡散層へ進歩する場合とくに重要である。放射線損傷を減少することによつて損傷した表面を焼鈍する必要が避けられる。

もう1つの利点はレーザービームによれば公知のプラズマ放電よりももつと特殊な解離反応が達成されることであり、不所望の解離生成物が避けられ、それによつてマスクのアンダカットが避けられ、ガスが有効に使用され、処理速度が高くなり、1つの材料上の他の材料をエッチする際の選択性が高くなる。

FCO反応生成物は $F_2CO$ または $(FCO)_2$ の赤外線中のレーザー解離によつて得られる。

#### 4 図面の簡単な説明

図面は本発明の方法の原理を説明するための縦断面図である。

11…処理部、12…排気室、13…被処理材、

14…チャック、17…排気ポンプ、19、23…弁、21…ガス源、24…真空ゲート、25…レーザービーム、26…レーザ、27…窓、29…のぞき窓、32…円筒レンズ

代理人 弁理士 矢野 敏 雄

05

06

